

5 DEC. 1979

4/02/79

E 330

# Tinoxide als spectraal-selectieve laag op email\*

door F. SIMONIS

Technisch-Physische Dienst TNO-TH, Delft

Door het aanbrengen van een dunne laag gedoteerd SnO<sub>2</sub> op zwart email ontstaat er een spectraal-selectief oppervlak dat zonlicht absorbeert maar de opgevangen warmte slechts in geringe mate uitstraalt (emissiefactor = 0,15 — 0,20).

Dit is van belang voor toepassingen in zonnecollectoren. De spectraal-selectiviteit is te verklaren uit de halfgeleideigenschappen van het SnO<sub>2</sub> en is van buitenaf te beïnvloeden. Belangrijke parameters zijn: laagdikte, elektrische geleidbaarheid en dotering. Het opbrengen van de SnO<sub>2</sub>-laag geschiedt door het versproeien van een inhoudend mengsel op een verhit (email-) substraat, waarbij een zeer goede hechting bereikt wordt in de vorm van een Si-O-Sn binding.

## Tinoxide on black enamel

Tinoxide may be used in solar collectors as spectral selective material on a black enamelled absorber plate. The spectral selectivity is related to the electrical properties and the thickness of the semi-conductive tinoxide layer. The tinoxide layer is produced by spraying tin-compounds on a heated enamelled substrate.

### 1. Inleiding

In de glasindustrie kent men tindioxide (SnO<sub>2</sub>) als elektrisch geleidende en infrarood-reflecterende coatings op glas. Voor kortgolvlige straling (zonnenspectrum) is het echter transparant. Men spreekt hier van spectraal-selectieve transmissie. Nu geldt dit in het algemeen voor elk dun laagje materiaal (fig. 1): bij lange golflengten treedt reflectie op ten gevolge van vrije elektronen, terwijl kortgolvlige straling geabsorbeerd wordt door de zogenaamde fundamentele absorptie (band-overgang). Daartussen bestaat een gebied van hoge transmissie dat bepaald wordt door  $\lambda_{gap}$  (band-overgang) en  $\lambda_{pl}$  (plasma-golflengte vrije elektronen). Van deze spectraal-selectiviteit wordt in zonnecollectoren gebruik gemaakt om absorberende oppervlakken te construeren met een lage thermische emissie. Het spectrum van de zon bevindt zich immers in het gebied van 0,3 — 2,0  $\mu\text{m}$  terwijl de thermische straling pas vanaf 2,0  $\mu\text{m}$  een rol begint te spelen (fig. 2). Indien  $\lambda_{gap}$  2,0  $\mu\text{m}$  is, ontstaat er een selectief absorberend oppervlak dat zonlicht absorbeert maar transparant is voor infrarode straling. Anderzijds kunnen materialen zoals sterk gedoteerde halfgeleiders zo veel vrije elektronen bezitten dat  $\lambda_{pl}$  ca 2,0  $\mu\text{m}$  is.

Deze halfgeleiders zijn transparant voor zonnestraling en sterk reflecterend voor infrarood. Tot deze categorie behoren indium- en tinoxide. Tinoxide met een cassiterietstructuur is een n-type halfgeleider dat met de juiste antimoon- of fluordotering voldoende vrije elektronen heeft om  $\lambda_{pl}$  in de buurt van 2  $\mu\text{m}$  te brengen. Uit de wetten van Kirchhoff valt af te leiden dat een sterke infraroodreflectie overeenkomt met een lage thermische emissiefactor, waarbij de emissiefactor de fractie voorstelt die het medium ten opzichte van een zwart lichaam (Planck) uitstraalt. Voor ondoorzichtige media is de normale spectrale emissiefactor  $\epsilon_{\lambda}(\lambda)$  gelijk aan:

$$\epsilon_{\lambda}(\lambda) = 1 - \rho_{\lambda}(\lambda) \quad (1)$$

waarin  $\rho_{\lambda}(\lambda)$  de normale spectrale reflectiefactor voorstelt. De combinatie van tinoxide met een zwarte ondergrond geeft een zonlicht-absorberend oppervlak (fig. 3) met geringe thermische emissie.

Vanwege de goede hechting aan glasachtige materialen is zwart email een geschikte drager (1).

\* Voordracht gehouden voor de Nederlandse Keramische Vereniging tijdens de op 2 november 1978 te Eindhoven georganiseerde vergadering over "Karakterisering van eigenschappen van grensvlakken".

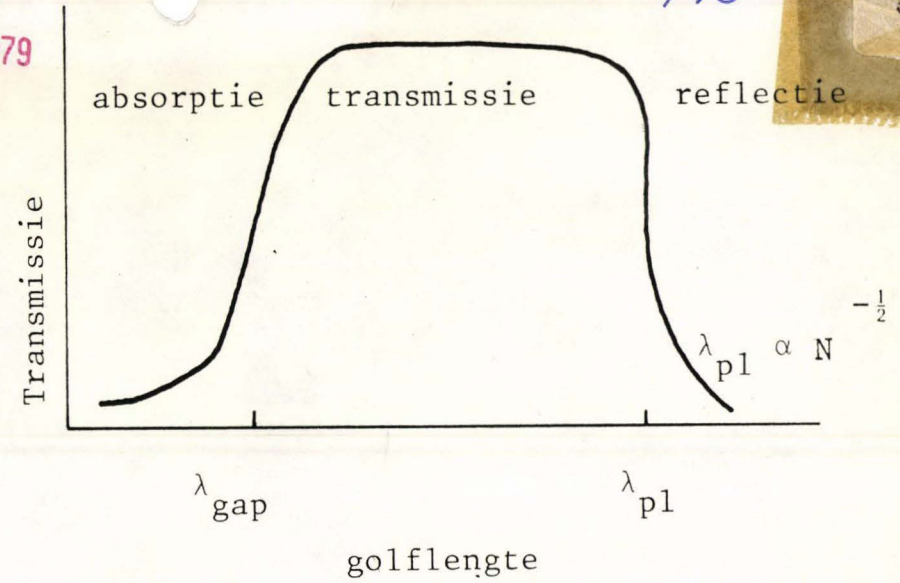


Fig. 1 — Spectrale transmissie van een dunne film.

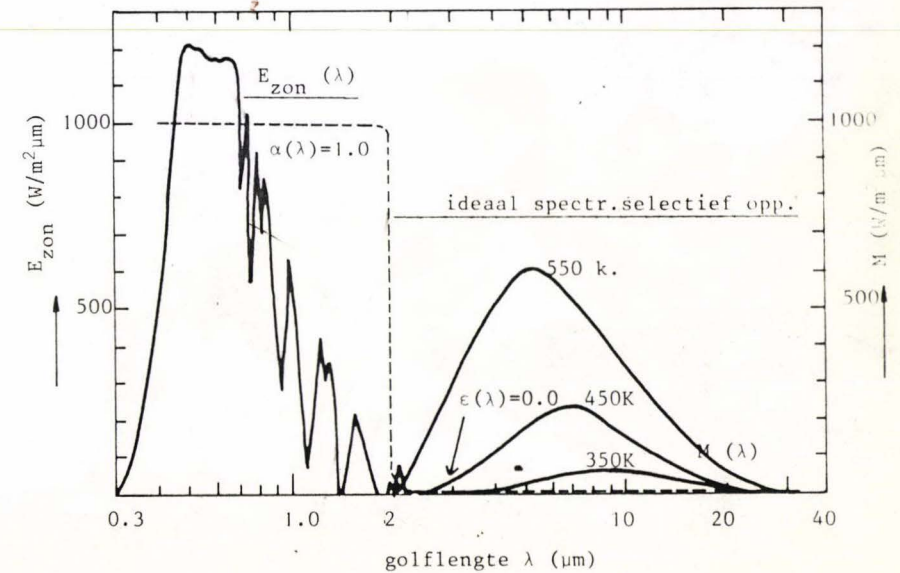


Fig 2 — De standaard spectrale-energieverdeling van de zon ( $E_{zon}(\lambda)$ ) en van een zwart lichaam ( $M(\lambda)$ ) bij verschillende temperaturen. (N.B. Bij de hoogste curve rechts staat per abuis 550 k.; dit moet 550 K zijn).

4/02/79

F-DOPED

SnO<sub>2</sub> COATING

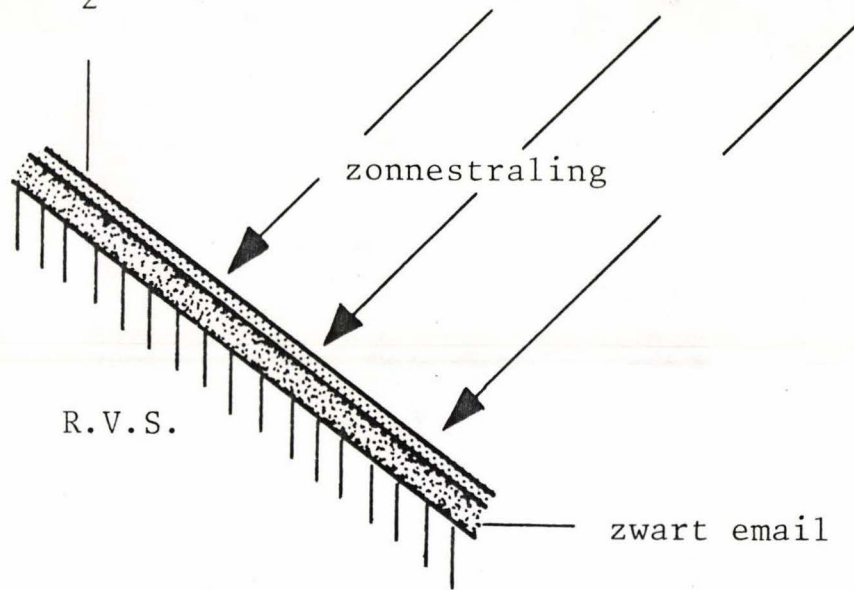


Fig. 3— Gedoteerde SnO<sub>2</sub>-laag op zwart email als een spectraal-selectieve absorber.

## 2. Theorie

### 2.1. Drude's vrije-elektronenmodel

Een klassieke beschrijving voor de interactie van vrije elektronen met een E.M.-veld is Drude's vrije-elektronenmodel (2). Dit model gaat ervan uit dat vrije elektronen een gedempte beweging uitvoeren onder invloed van het elektro-magnetische veld. De vrije elektronen krijgen hierdoor een periodieke uitwijking, zodat er in het materiaal een wisselend polarisatieveld optreedt. Deze polarisatie komt tot uitdrukking in de complexe brekingsindex (n-ik). Zo is het mogelijk een formule af te leiden voor de complexe brekingsindex bestaande uit een bijdrage van ionen ( $\epsilon_{r\infty}$ ) en van vrije elektronen.

In de laatste term ligt de spectraal-selectiviteit opgesloten; de frequentie van het E.M.-veld komt hierin voor:

$$(n-ik)^2 = \epsilon_{r\infty} - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{w^2 + i \frac{e}{m\mu} w} \quad (2)$$

waarin

- n = brekingsindex (reële deel)
- k = extinctiecoëfficiënt
- $\epsilon_{r\infty}$  = relatieve permittiviteit zonder vrije elektronen
- N = concentratie van vrije elektronen
- e = elementaire lading
- $\epsilon_0$  = diëlectrische constante
- m = effectieve massa vrije elektronen
- w = cirkelfrequentie E.M.-veld
- $\mu$  = elektronenbeweeglijkheid.

Formule 2 geeft impliciet het verband aan tussen de elektrische geleidbaarheid  $\sigma$  ( $= N \cdot \mu \cdot e$ ) en de optische eigenschappen die bepaald worden door de complexe brekingsindex (n-ik). Zo is het mogelijk de reflectiefactor van een dun laagje tinoxide te berekenen als functie van de elektrische grootheden N en  $\mu$  en van de laagdikte.

### 2.2. Effect van N op de spectrale reflectie

Variatie van de elektronenconcentratie N heeft invloed op de grootte van  $\lambda_{pl}$  en de infraroodreflectie (fig. 4). De plaats waar omslag plaatsvindt van lage naar hoge reflectie wordt bepaald door  $\lambda_{pl}$ , die bij voorkeur 2,0  $\mu\text{m}$  moet zijn. Nu is  $\lambda_{pl}$  evenredig met  $N^{-1/2}$ . Voor de gewenste spectraal-selectiviteit mag N daarom niet te groot noch te klein zijn. De elektronenconcentratie moet ca  $3 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$  bedragen.

In het korte-golflengtegebied treden de voor dunne lagen karakteristieke interferentiepatronen op.

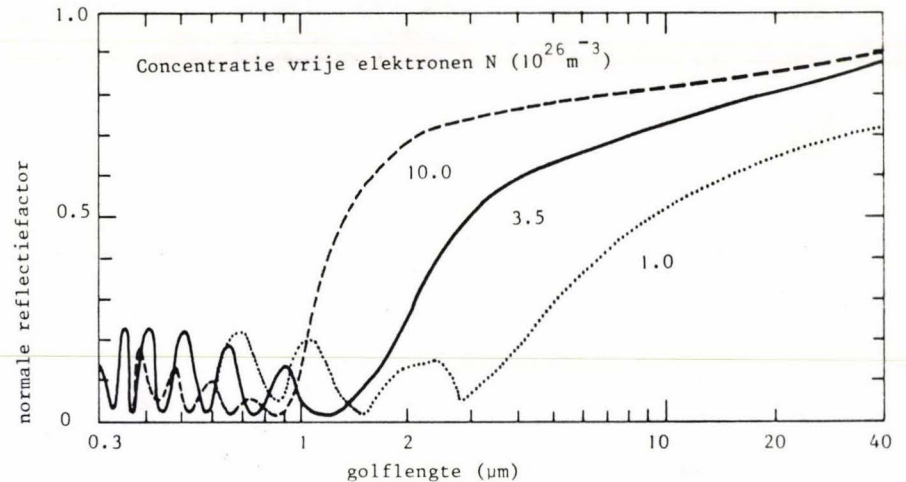


Fig. 4— Berekende normale reflectiefactor bij variatie van N. Laagdikte  $d = 0,5 \mu\text{m}$ ,  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{m}^2/\text{Vs}$  en  $m = 0,25 m_0$  ( $m_0$  = rust massa elektron).

### 2.3. Effect van $\mu$ op de spectrale reflectie

In tegenstelling tot de elektronenconcentratie, is de beweeglijkheid niet van invloed op  $\lambda_{pl}$ . Fig. 5 toont aan dat de beweeglijkheid alleen effect heeft op de steilheid van omslag en infraroodreflectie, en bij voorkeur zo groot mogelijk moet zijn.

Voor een redelijke selectiviteit is een beweeglijkheid van minimaal  $4 \cdot 10^{-3} \text{m}^2/\text{Vs}$  noodzakelijk.

### 2.4. Laagdikte

Indien de laagdikte kleiner wordt dan de penetratiediepte van infrarood-straling in het tinoxide, zal de i.r.-reflectie afnemen. De skindiepte, gedefinieerd als de diepte waarop de invallende straling met een factor e ( $= 2,69$ ) is afgenomen, is in theorie evenredig met  $\lambda^{1/2}$  en kan bijvoorbeeld bij 20  $\mu\text{m}$  0,2—0,3  $\mu\text{m}$  bedragen.

Stelt men dat voor maximale i.r.-reflectie een laagdikte van tenminste twee maal de skindiepte noodzakelijk is, dan betekent dat in dit geval een minimale laagdikte van 0,5  $\mu\text{m}$ .

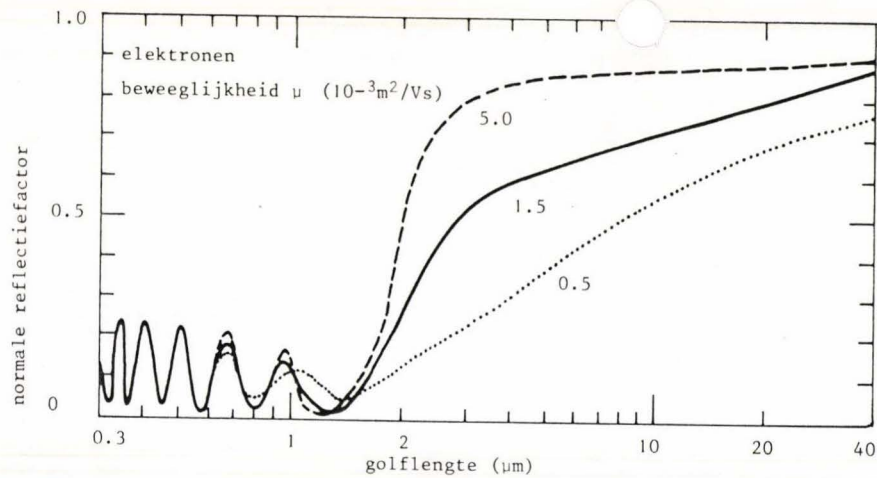
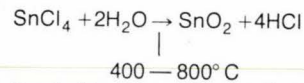


Fig. 5 — Berekende normale reflectie bij variatie van de beweeglijkheid. Laagdikte  $d = 0,5 \mu\text{m}$ ,  $N = 3,5 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$  en  $m = 0,25 m_0$ .

### 3. Aanbrengtechniek

De eenvoudigste methode om tinoxide aan te brengen is het versproeien van een tinhoudende verbinding, die zowel organisch als anorganisch kan zijn, in een zuurstofrijke omgeving op een verhit, glasachtig substraat. Zeer bekend is het hydrolyseproces van tin (IV) chloride:



Dotering van tinoxide geschiedt door het toevoegen van antimoon- of fluorhoudende componenten zoals  $\text{SbCl}_3$  en  $\text{NH}_4\text{F}$  (ca. 1,5 — 2% mol.).

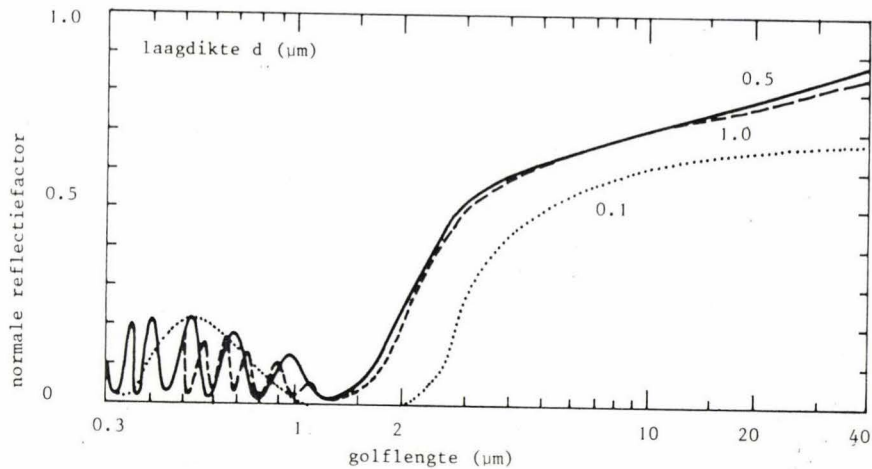


Fig. 6 — Berekende normale reflectie bij verschillende laagdikten. Effectieve massa  $m = 0,25 m_0$ ,  $N = 3,5 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$  en  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{m}^2/\text{Vs}$ .

### 4. Optimale traal-selectiviteit

Het vrije-elektronenmodel geeft een redelijke beschrijving van de spectrale reflectiefactor zoals uit fig. 7 moge blijken. Slechts in het omslaggebied is er een significante afwijking te constateren. De klassieke beschrijving schiet hier te kort; een quantummechanische benadering zou noodzakelijk zijn (zie b.v. (3)).

Voor kortere golflengten is duidelijk waarneembaar dat in de praktijksituatie de interferentiepatronen minder geprononceerd zijn, hetgeen te wijten is aan een niet volledig uniforme laagdikte.

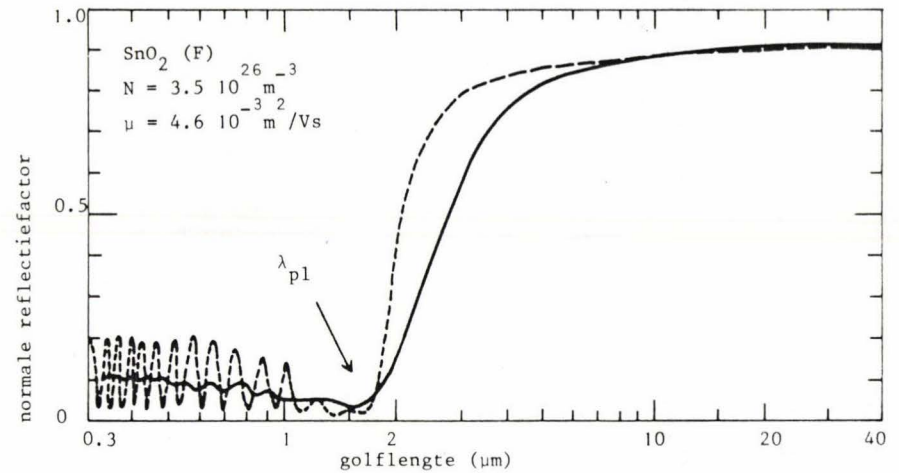


Fig. 7 — Normale reflectiefactor, berekend volgens Drude's vrije-elektronenmodel (-----) en experimenteel (—).

De theoretische voorspellingen omtrent optimale condities voor spectraal-selectiviteit blijven echter houdbaar. Zo geniet een dotering met fluor duidelijk de voorkeur boven een dotering met antimoon, want in het eerste geval verkrijgt men een grotere beweeglijkheid en dientengevolge een lagere emissiefactor ( $\epsilon_{\perp} = 0,13$  voor F-dope en  $\epsilon_{\perp} = 0,17$  voor Sb-dope; zie fig. 8). Anderzijds is experimenteel aangetoond dat de infraroodreflectie inderdaad afneemt bij laagdikten beneden  $0,5 \mu\text{m}$ .

Wordt de emissiefactor van een tinoxide-emaltandem bepaald door de emissie van het tinoxide, de absorptiefactor  $\alpha$  wordt bepaald door het email, dat daarom volkomen zwart moet zijn (zie b.v. (1)).

Door reflectie aan de tinoxide-coating treedt enig absorptieverlies op. Tabel 1 illustreert dit.

Tabel 1 — Absorptie- en emissiefactoren voor email met en zonder tinoxide-coating. De aangegeven  $\epsilon$  is de zgn. hemisferische  $\epsilon$  (geïntegreerd over een halve ruimte-hoek) en is ca. 1,25 maal de normale  $\epsilon$ .

	$\alpha$	$\epsilon$ (bij $120^\circ\text{C}$ )
email	0,94	0,85
email + tinoxide	0,91	0,15

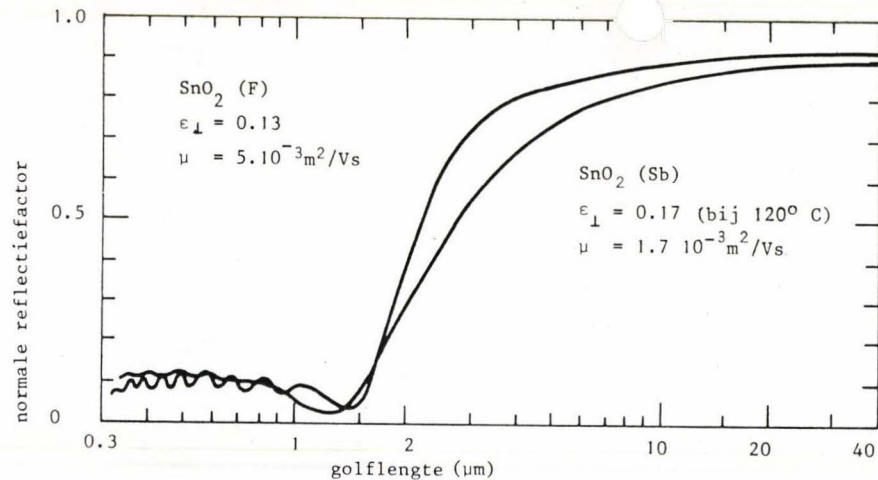


Fig. 8— Emissiefactoren van met F gedoteerd en met Sb gedoteerd SnO<sub>2</sub>.

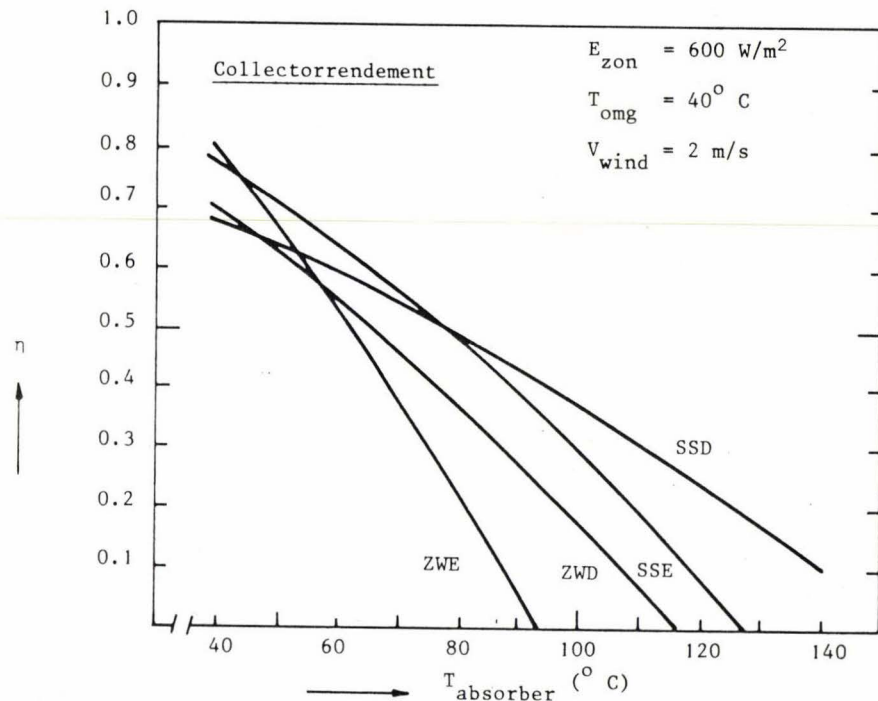


Fig. 9— Vergelijking van de rendementen van vier verschillende typen collectoren.

ZWE: zwart-enkelglascollector.

ZWD: zwart-dubbelglascollector (dubbele afdekruit).

SSE: spectraal-selectiefenkelglascollector  $\alpha/\epsilon = 0,91/0,15$ .

SSD: spectraal-selectiefdubbelglascollector  $\alpha/\epsilon = 0,91/0,15$ .

### 5 Invloed van de spectraal-selectieve laag op het collectorrendement

In fig. 9 is voor een gemiddelde conditie het collectorrendement uitgezet als functie van de absorberplaattemperatuur, voor vier typen collectoren, waarvan twee met spectraal-selectieve coating en twee zonder.

Bij hogere temperaturen waar het warmteverlies door uitstraling het grootst is (uitgestraald vermogen is evenredig met  $T^4$ ), is de rendementsverbetering duidelijk waarneembaar, ondanks de verminderde absorptie tengevolge van lichte reflectie aan de tinoxide-coating.

### 6. Conclusie

Tinoxide op zwart email is een duurzame spectraal-selectieve laag met een optimale absorptie- en emissiefactor van  $\alpha/\epsilon = 0,91/0,15$  en is als zodanig geschikt absorbermateriaal voor zonnecollectoren. De spectraal-selectiviteit van het tinoxide laat zich redelijk beschrijven met Drude's vrije-elektronenmodel. Met behulp van dit model is het mogelijk optimale waarden aan te geven voor drie belangrijke parameters in het optisch gedrag van tinoxide:

1. concentratie van de vrije elektronen  $N = \text{ca. } 3 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ;
2. elektronenbeweeglijkheid  $\mu$  is maximaal;
3. laagdikte  $d$  moet minstens  $0,5 \mu$  zijn.

Aan deze voorwaarden is het best te voldoen door het tinoxide te doteren met fluor.

### LITERATUUR:

1. J. de Jong en M. F. A. Hoens, Mitteilungen VDEfa, 26, 1 (1978).
2. P. Drude, Phys. Z. 1, 161 (1900).
3. H. K. Müller, Phys. Stat. Sol. 27, 733 (1968).

## Mededelingen van de secretariaten

### Internationaal Emailcongres

Het Xle Internationale Emailcongres, georganiseerd door het International Enamellers Institute, zal dit jaar van 21 t/m 25 oktober in hotel 'Inter-Continental' te Parijs worden gehouden.

De volgende voordrachten zijn door de programmacommissie geaccepteerd:

- 'Geëmailleerde zonne-collectoren' - C. F. Ruderer, USA.
- 'Mogelijkheden voor het gebruik van direct-email voor energetische installaties' - B. Bouse e.a., Tsjechoslowakije.
- 'Mogelijkheden voor het instrumentaal en automatisch regelen van de voorbehandelingsbaden voor het emaileren van staal' - R. Ferrari e.a., Italië.
- 'Ontwikkeling van de technologie in de Ver. Staten van Amerika' - L. M. Dunning, USA.
- 'Realisatie en exploitatie van een met een voorbehandelingsinstallatie gecombineerde electroforetische emailleerinstallatie in Frankrijk' - M. Serayet e.a., Frankrijk.
- 'De invloed van de uitloogbaarheid van email op nieuwe emailleermethoden, zoals electroforese' - W. E. van der Vliet, Nederland.
- 'Vereenvoudigde emailleerlijnen (tweelaags-éénbrand-methode met poederemail)' - J. P. Raffray, Frankrijk.
- 'Jongste ontwikkelingen op het gebied van het emaileren van vlakke en holle delen van kooktoestellen' - Gernez, Frankrijk.
- 'De voordelen en mogelijkheden van de tunnelcabine' - M. Lambert, Frankrijk.
- 'Nieuws op het gebied van braadpannen' - Cabanié, Frankrijk.